

**This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- **BLACK BORDERS**
- **TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- **FADED TEXT**
- **ILLEGIBLE TEXT**
- **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- **COLORED PHOTOS**
- **BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS**
- **GRAY SCALE DOCUMENTS**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

Commissioner
US Department of Commerce
United States Patent and Trademark
Office, PCT
2011 South Clark Place Room
CP2/5C24
Arlington, VA 22202
ETATS-UNIS D'AMERIQUE
in its capacity as elected Office

Date of mailing (day/month/year) 11 July 2001 (11.07.01)	
International application No. PCT/JP00/06635	Applicant's or agent's file reference MC+00P316A
International filing date (day/month/year) 27 September 2000 (27.09.00)	Priority date (day/month/year) 29 September 1999 (29.09.99)
Applicant TAKASU, Isao et al	

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

☒ in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:

27 April 2001 (27.04.01)

☐ in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:

2. The election ☒ was
☐ was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

RECEIVED
OCT 26 2001
TC 1700

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Authorized officer Antonia Muller Telephone No.: (41-22) 338.83.38
---	--

THIS PAGE BLANK (USE TO)

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

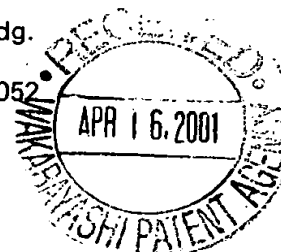
NOTICE INFORMING THE APPLICANT OF THE COMMUNICATION OF THE INTERNATIONAL APPLICATION TO THE DESIGNATED OFFICES

(PCT Rule 47.1(c), first sentence)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

KANEDA, Nobuyuki
8th Floor, 16th Kowa Bldg.
9-20, Akasaka 1-chome
Minato-ku, Tokyo 107-0052
JAPON



Date of mailing (day/month/year) 05 April 2001 (05.04.01)		IMPORTANT NOTICE	
Applicant's or agent's file reference MC+00P316A			
International application No. PCT/JP00/06635	International filing date (day/month/year) 27 September 2000 (27.09.00)	Priority date (day/month/year) 29 September 1999 (29.09.99)	
Applicant MITSUI CHEMICALS, INCORPORATED et al			

1. Notice is hereby given that the International Bureau has communicated, as provided in Article 20, the international application to the following designated Offices on the date indicated above as the date of mailing of this Notice:
KR,US

In accordance with Rule 47.1(c), third sentence, those Offices will accept the present Notice as conclusive evidence that the communication of the international application has duly taken place on the date of mailing indicated above and no copy of the international application is required to be furnished by the applicant to the designated Office(s).

2. The following designated Offices have waived the requirement for such a communication at this time:
CN,EP,SG

The communication will be made to those Offices only upon their request. Furthermore, those Offices do not require the applicant to furnish a copy of the international application (Rule 49.1(a-bis)).

3. Enclosed with this Notice is a copy of the international application as published by the International Bureau on
05 April 2001 (05.04.01) under No. WO 01/23086

REMINDER REGARDING CHAPTER II (Article 31(2)(a) and Rule 54.2)

If the applicant wishes to postpone entry into the national phase until 30 months (or later in some Offices) from the priority date, a demand for international preliminary examination must be filed with the competent International Preliminary Examining Authority before the expiration of 19 months from the priority date.

It is the applicant's sole responsibility to monitor the 19-month time limit.

Note that only an applicant who is a national or resident of a PCT Contracting State which is bound by Chapter II has the right to file a demand for international preliminary examination.

REMINDER REGARDING ENTRY INTO THE NATIONAL PHASE (Article 22 or 39(1))

If the applicant wishes to proceed with the international application in the national phase, he must, within 20 months or 30 months, or later in some Offices, perform the acts referred to therein before each designated or elected Office.

For further important information on the time limits and acts to be performed for entering the national phase, see the Annex to Form PCT/IB/301 (Notification of Receipt of Record Copy) and Volume II of the PCT Applicant's Guide.

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland	Authorized officer J. Zahra
Facsimile No. (41-22) 740.14.35	Telephone No. (41-22) 338.83.38

THIS PAGE BLACK (REF)

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION CONCERNING
SUBMISSION OR TRANSMITTAL
OF PRIORITY DOCUMENT

(PCT Administrative Instructions, Section 411)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

KANEDA, Nobuyuki
8th Floor, 16th Kowa Bldg.
9-20, Akasaka 1-chome
Minato-ku, Tokyo 107-0052
JAPON

Date of mailing (day/month/year) 19 January 2001 (19.01.01)	IMPORTANT NOTIFICATION
Applicant's or agent's file reference MC+00P316A	
International application No. PCT/JP00/06635	
International publication date (day/month/year) Not yet published	
Applicant MITSUI CHEMICALS, INCORPORATED et al	International filing date (day/month/year) 27 September 2000 (27.09.00) Priority date (day/month/year) 29 September 1999 (29.09.99)

1. The applicant is hereby notified of the date of receipt (except where the letters "NR" appear in the right-hand column) by the International Bureau of the priority document(s) relating to the earlier application(s) indicated below. Unless otherwise indicated by an asterisk appearing next to a date of receipt, or by the letters "NR", in the right-hand column, the priority document concerned was submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b).
2. This updates and replaces any previously issued notification concerning submission or transmittal of priority documents.
3. An asterisk(*) appearing next to a date of receipt, in the right-hand column, denotes a priority document submitted or transmitted to the International Bureau but not in compliance with Rule 17.1(a) or (b). In such a case, **the attention of the applicant is directed to Rule 17.1(c)** which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.
4. The letters "NR" appearing in the right-hand column denote a priority document which was not received by the International Bureau or which the applicant did not request the receiving Office to prepare and transmit to the International Bureau, as provided by Rule 17.1(a) or (b), respectively. In such a case, **the attention of the applicant is directed to Rule 17.1(c)** which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

<u>Priority date</u>	<u>Priority application No.</u>	<u>Country or regional Office or PCT receiving Office</u>	<u>Date of receipt of priority document</u>
29 Sept 1999 (29.09.99)	11/276217	JP	22 Dec 2000 (22.12.00)

The International Bureau of WIPO
34, chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No. (41-22) 740.14.35

Authorized officer

Magda BOUACHA

Telephone No. (41-22) 338.83.38

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PATENT COOPERATION TREATY

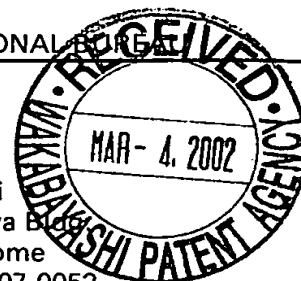
PCT
NOTIFICATION OF TRANSMITTAL
OF COPIES OF TRANSLATION
OF THE INTERNATIONAL PRELIMINARY
EXAMINATION REPORT

(PCT Rule 72.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

KANEDA, Nobuyuki
 8th Floor, 16th Kowa Bldg.
 9-20, Akasaka 1-chome
 Minato-ku, Tokyo 107-0052
 JAPON



Date of mailing (day/month/year) 21 February 2002 (21.02.02)	IMPORTANT NOTIFICATION
Applicant's or agent's file reference MC+00P316A	
International application No. PCT/JP00/06635	International filing date (day/month/year) 27 September 2000 (27.09.00)
Applicant MITSUI CHEMICALS, INCORPORATED et al	

1. Transmittal of the translation to the applicant.

The International Bureau transmits herewith a copy of the English translation made by the International Bureau of the international preliminary examination report established by the International Preliminary Examining Authority.

2. Transmittal of the copy of the translation to the elected Offices.

The International Bureau notifies the applicant that copies of that translation have been transmitted to the following elected Offices requiring such translation:

EP,CN,US

The following elected Offices, having waived the requirement for such a transmittal at this time, will receive copies of that translation from the International Bureau only upon their request:

KR,SG

3. Reminder regarding translation into (one of) the official language(s) of the elected Office(s).

The applicant is reminded that, where a translation of the international application must be furnished to an elected Office, that translation must contain a translation of any annexes to the international preliminary examination report.

It is the applicant's responsibility to prepare and furnish such translation directly to each elected Office concerned (Rule 74.1). See Volume II of the PCT Applicant's Guide for further details.

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No. (41-22) 740.14.35	Authorized officer M. OUCHOUKHI Telephone No. (41-22) 338.83.38
--	---

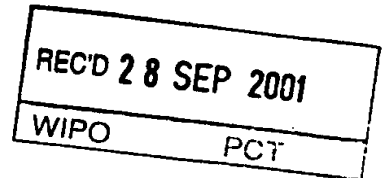
THIS PAGE BLANK (USPTO)

ST 09/869085

特 許 協 力 条 約

PCT

国際予備審査報告

(法第12条、法施行規則第56条)
[PCT36条及びPCT規則70]

出願人又は代理人 の書類記号 MC+00P316A	今後の手続きについては、国際予備審査報告の送付通知（様式PCT/ IPEA/416）を参照すること。		
国際出願番号 PCT/JPO0/06635	国際出願日 (日.月.年) 27.09.00	優先日 (日.月.年) 29.09.99	
国際特許分類 (IPC) Int.Cl. B01J 27/053, B01D 53/86			
出願人 (氏名又は名称) 三井化学株式会社			

1. 国際予備審査機関が作成したこの国際予備審査報告を法施行規則第57条 (PCT36条) の規定に従い送付する。
2. この国際予備審査報告は、この表紙を含めて全部で 5 ページからなる。
- ☐ この国際予備審査報告には、附属書類、つまり補正されて、この報告の基礎とされた及び/又はこの国際予備審査機関に対してした訂正を含む明細書、請求の範囲及び/又は図面も添付されている。
(PCT規則70.16及びPCT実施細則第607号参照)
この附属書類は、全部で ページである。

3. この国際予備審査報告は、次の内容を含む。

- I ☒ 国際予備審査報告の基礎
- II ☐ 優先権
- III ☐ 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての国際予備審査報告の不作成
- IV ☐ 発明の単一性の欠如
- V ☒ PCT35条(2)に規定する新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての見解、それを裏付けるための文献及び説明
- VI ☐ ある種の引用文献
- VII ☒ 国際出願の不備
- VIII ☒ 国際出願に対する意見

RECEIVED
DEC 11 2001
TECHNOLOGY CENTER 1700

国際予備審査の請求書を受理した日 27.04.01	国際予備審査報告を作成した日 17.09.01		
名称及びあて先 日本国特許庁 (IPEA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 関 美 祝 電話番号 03-3581-1101 内線 3416	4G	9045

THIS PAGE BLANK (USPTO)

I. 国際予備審査報告の基礎

1. この国際予備審査報告は下記の出願書類に基づいて作成された。(法第6条(PCT14条)の規定に基づく命令に
応答するために提出された差し替え用紙は、この報告書において「出願時」とし、本報告書には添付しない。
PCT規則70.16, 70.17)

☒ 出願時の国際出願書類

- ☐ 明細書 第 _____ ページ、 出願時に提出されたもの
明細書 第 _____ ページ、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
明細書 第 _____ ページ、 _____ 付の書簡と共に提出されたもの
- ☐ 請求の範囲 第 _____ 項、 出願時に提出されたもの
請求の範囲 第 _____ 項、 PCT19条の規定に基づき補正されたもの
請求の範囲 第 _____ 項、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
請求の範囲 第 _____ 項、 _____ 付の書簡と共に提出されたもの
- ☐ 図面 第 _____ ページ/図、 出願時に提出されたもの
図面 第 _____ ページ/図、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
図面 第 _____ ページ/図、 _____ 付の書簡と共に提出されたもの
- ☐ 明細書の配列表の部分 第 _____ ページ、 出願時に提出されたもの
明細書の配列表の部分 第 _____ ページ、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
明細書の配列表の部分 第 _____ ページ、 _____ 付の書簡と共に提出されたもの

2. 上記の出願書類の言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願の言語である。

上記の書類は、下記の言語である _____ 語である。

- ☐ 国際調査のために提出されたPCT規則23.1(b)にいう翻訳文の言語
☐ PCT規則48.3(b)にいう国際公開の言語
☐ 国際予備審査のために提出されたPCT規則55.2または55.3にいう翻訳文の言語

3. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際予備審査報告を行った。

- ☐ この国際出願に含まれる書面による配列表
☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表
☐ 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出された書面による配列表
☐ 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表
☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった
☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記載した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

4. 補正により、下記の書類が削除された。

- ☐ 明細書 第 _____ ページ
☐ 請求の範囲 第 _____ 項
☐ 図面 図面の第 _____ ページ/図

5. ☐ この国際予備審査報告は、補充欄に示したように、補正が出願時における開示の範囲を越えてされたものと認められるので、その補正がされなかったものとして作成した。(PCT規則70.2(c) この補正を含む差し替え用紙は上記1.における判断の際に考慮しなければならない、本報告に添付する。)

THIS PAGE BLANK (USPTO)

V. 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての法第12条(PCT35条(2))に定める見解、それを裏付ける文献及び説明

1. 見解

新規性(N)	請求の範囲		有
	請求の範囲	1 - 11	無
進歩性(IS)	請求の範囲		有
	請求の範囲	1 - 11	無
産業上の利用可能性(IA)	請求の範囲	1 - 11	有
	請求の範囲		無

2. 文献及び説明(PCT規則70.7)

文献1:JP 55-18245 A(宇部興産株式会社)8.2月.1980

文献2:JP 59-59249 A(宇部興産株式会社)5.4月.1984

請求の範囲1-11に記載された発明は、国際調査報告で引用された文献1から新規性を有さない。

文献1の明細書第1頁右欄第14-16行には「ボイラー、発電所、製鉄所、焼却炉などをはじめ、各種の化学装置や工場等から排出される」排ガスを対象とするものである旨が記載されている。また、同明細書第4頁右下欄第9-11行には「二酸化チタンの一部はごく少量であれば硫酸バリウムにおきかえても差支えない。」と記載されている。してみると、文献1に記載された水に不溶性の硫酸バナジルと二酸化チタン及び場合によって硫酸バリウムとからなる窒素酸化物浄化用触媒は、有機ハロゲン化合物を含有する排ガスを処理するものであり、請求の範囲1-5に記載された触媒と同一の構成を有するから、有機ハロゲン化合物を分解するものと認められる。

そして、文献1に記載された触媒は、250℃前後の反応温度で活性を示すものであり、また、焼却炉排ガス中には、有機ハロゲン化合物が含有する蓋然性が高いことは周知の事項である。したがって、特許請求の範囲6-7に記載された有機ハロゲン化合物を含有する排ガスを処理する触媒であり、特許請求の範囲8-11に記載された処理方法と同一と認められる。

請求の範囲3に記載された発明は、国際調査報告で引用された文献1及び文献2より進歩性を有さない。

文献1の触媒にかえて、同様な用途及び同様な組成を有する文献2に記載された触媒を採用して、触媒中に硫酸バナジルが1-35重量%、硫酸バリウムが65-95重量%、チタン化合物が1-15重量%の範囲内となるような触媒とすることは、当業者が容易に想到し得ることと認められる。そして、文献2に記載された触媒も、文献1と同様に有機ハロゲン化合物を浄化する蓋然性が高いものと認められる。

THIS PAGE BLANK (USPTO)

VII. 国際出願の不備

この国際出願の形式又は内容について、次の不備を発見した。

請求の範囲 3 は、請求の範囲 2 を引用しているが、請求の範囲 2 で必須の構成と認められる酸化物及び硫酸塩が、0 重量%含まれる場合、すなわち全く含まれなくても良い場合が記載されている。

THIS PAGE BLANK (USPTO)

VII. 国際出願に対する意見

請求の範囲、明細書及び図面の明瞭性又は請求の範囲の明細書による十分な裏付についての意見を次に示す。

請求の範囲 2 には、複数の金属酸化物及び硫酸塩が記載されている。

一方、明細書には、チタン酸化物、ニオブ酸化物及びタングステン酸化物の実施例と、硫酸バリウムの実施例のみしか記載されていない。

排ガス中のダイオキシンの浄化に、その他のジルコニウム、モリブデン、クロムの酸化物及び硫酸鉛が、実施例に記載されている触媒と同等の活性を示すことは知られていないから、明細書は特許請求の範囲 2 に記載された発明を裏付けるほど十分に記載されているものとは認めることができない。

THIS PAGE BLANK (USPTO)

国際調査報告

(法8条、法施行規則第40、41条)
[PCT18条、PCT規則43、44]

出願人又は代理人 の書類記号 MC+00P316A	今後の手続きについては、国際調査報告の送付通知様式(PCT/ISA/220)及び下記5を参照すること。		
国際出願番号 PCT/JPO0/06635	国際出願日 (日.月.年) 27.09.00	優先日 (日.月.年) 29.09.99	
出願人 (氏名又は名称) 三井化学株式会社			

国際調査機関が作成したこの国際調査報告を法施行規則第41条(PCT18条)の規定に従い出願人に送付する。
この写しは国際事務局にも送付される。

この国際調査報告は、全部で 2 ページである。

☐ この調査報告に引用された先行技術文献の写しも添付されている。

1. 国際調査報告の基礎

a. 言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願がされたものに基づき国際調査を行った。

☐ この国際調査機関に提出された国際出願の翻訳文に基づき国際調査を行った。

b. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際調査を行った。

☐ この国際出願に含まれる書面による配列表

☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出された書面による配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった。

☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記録した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

2. ☐ 請求の範囲の一部の調査ができない(第I欄参照)。

3. ☐ 発明の単一性が欠如している(第II欄参照)。

4. 発明の名称は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 次に示すように国際調査機関が作成した。

5. 要約は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 第III欄に示されているように、法施行規則第47条(PCT規則38.2(b))の規定により国際調査機関が作成した。出願人は、この国際調査報告の発送の日から1カ月以内にこの国際調査機関に意見を提出することができる。

6. 要約書とともに公表される図は、

第 _____ 図とする。 ☐ 出願人が示したとおりである。

☒ なし

☐ 出願人は図を示さなかった。

☐ 本図は発明の特徴を一層よく表している。

THIS PAGE BLANK (USPTO)

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ B01J 27/053, B01D 53/86

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ B01J 21/00-38/74, B01D 53/86, 53/94

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1926-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2000年
日本国登録実用新案公報	1994-2000年
日本国実用新案掲載公報	1996-2000年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP, 55-18245, A (宇部興産株式会社) 8. 2月. 1980 (08. 02. 80), 特許請求の範囲, 明細書第1頁右欄第14-16行, 第4頁右下欄下から	1, 4, 6-11
Y	第2行目-第5頁左上欄第5行 (ファミリーなし)	2, 3, 5
Y	JP, 59-59249, A (宇部興産株式会社) 5. 4月. 1984 (05. 04. 84), 特許請求の範囲, 明細書第1頁左欄下から第4-3行, 第3頁左上欄第5-11行 (ファミリーなし)	2, 3, 5

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

18. 12. 00

国際調査報告の発送日

26. 12. 00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号 100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)
関 美 祝



4G 9045

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Translation

47

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference MC+00P316A	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/JP00/06635	International filing date (day/month/year) 27 September 2000 (27.09.00)	Priority date (day/month/year) 29 September 1999 (29.09.99)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC B01J 27/053, B01D 53/86		
Applicant MITSUI CHEMICALS, INCORPORATED		

<p>1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.</p> <p>2. This REPORT consists of a total of <u>5</u> sheets, including this cover sheet.</p> <p><input type="checkbox"/> This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).</p> <p>These annexes consist of a total of _____ sheets.</p>
<p>3. This report contains indications relating to the following items:</p> <p>I <input checked="" type="checkbox"/> Basis of the report</p> <p>II <input type="checkbox"/> Priority</p> <p>III <input type="checkbox"/> Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability</p> <p>IV <input type="checkbox"/> Lack of unity of invention</p> <p>V <input checked="" type="checkbox"/> Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement</p> <p>VI <input type="checkbox"/> Certain documents cited</p> <p>VII <input checked="" type="checkbox"/> Certain defects in the international application</p> <p>VIII <input checked="" type="checkbox"/> Certain observations on the international application</p>

Date of submission of the demand 27 April 2001 (27.04.01)	Date of completion of this report 17 September 2001 (17.09.2001)
Name and mailing address of the IPEA/JP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

I. Basis of the report**1. With regard to the elements of the international application:***

- ☒ the international application as originally filed
- ☐ the description:
pages _____, as originally filed
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____
- ☐ the claims:
pages _____, as originally filed
pages _____, as amended (together with any statement under Article 19
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____
- ☐ the drawings:
pages _____, as originally filed
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____
- ☐ the sequence listing part of the description:
pages _____, as originally filed
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____

2. With regard to the language, all the elements marked above were available or furnished to this Authority in the language in which the international application was filed, unless otherwise indicated under this item.

These elements were available or furnished to this Authority in the following language _____ which is:

- ☐ the language of a translation furnished for the purposes of international search (under Rule 23.1(b)).
- ☐ the language of publication of the international application (under Rule 48.3(b)).
- ☐ the language of the translation furnished for the purposes of international preliminary examination (under Rule 55.2 and/or 55.3).

3. With regard to any nucleotide and/or amino acid sequence disclosed in the international application, the international preliminary examination was carried out on the basis of the sequence listing:

- ☐ contained in the international application in written form.
- ☐ filed together with the international application in computer readable form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in written form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in computer readable form.
- ☐ The statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the international application as filed has been furnished.
- ☐ The statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished.

4. ☐ The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages _____
- ☐ the claims, Nos. _____
- ☐ the drawings, sheets/fig _____

5. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).**

* Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report since they do not contain amendments (Rule 70.16 and 70.17).

** Any replacement sheet containing such amendments must be referred to under item 1 and annexed to this report.

THIS PAGE BLANK (USPIC,

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement**1. Statement**

Novelty (N)	Claims		YES
	Claims	1-11	NO
Inventive step (IS)	Claims		YES
	Claims	1-11	NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-11	YES
	Claims		NO

2. Citations and explanations

Document 1: JP, 55-18245, A (Ube Industries, Ltd.), 8 February, 1980 (08.02.80)
Document 2: JP, 59-59249, A (Ube Industries, Ltd.), 5 April, 1984 (05.04.84)

The subject matters of claims 1-11 do not appear to be novel in view of document 1 cited in the ISR.

Document 1 (specification, page 1, right column, lines 14-16) describes to the effect that the catalyst is intended for treating the exhaust gases "discharged from boilers, power stations, ironworks, incinerators, various other chemical apparatuses, factories, and the like." Furthermore, the document (specification, page 4, lower right column, lines 9-11) describes, "titanium dioxide can be partially substituted by a very small amount of barium sulfate." The catalyst for decomposing nitrogen oxides, consisting of water insoluble vanadyl sulfate, titanium dioxide, and as the case may be, barium sulfate, described in document 1 is used for treating an exhaust gas containing organic halogen compounds and is identical, in constitution, with the catalyst described in claims 1-5. So, it can be considered that the catalyst can decompose organic halogen compounds.

Furthermore, the catalyst described in document 1 shows activity at a reaction temperature of about 250°C, and it is well known that the exhaust gas of an incinerator is highly likely to contain organic halogen compounds. Therefore, it can be considered that (1) the catalyst is identical with the catalyst for treating an exhaust gas containing organic halogen compounds described in claims 6 and 7, and (2) the treatment method is identical with the treatment method described in claims 8-11.

The subject matter of claim 3 does not appear to involve an inventive step in view of documents 1 and 2 cited in the ISR.

A person skilled in the art could have easily conceived of obtaining a catalyst containing 1 to 35 wt% of vanadyl sulfate, 65 to 95 wt% of barium sulfate and 1 to 15 wt% of a titanium compound, by employing the catalyst described in document 2 instead of the catalyst of document 1 similar in application and composition. It can also be considered that the catalyst described in document 2 is highly likely to decompose organic halogen compounds like that of document 1.

VII.

Claim 3 quotes claim 2. However, claim 3 describes the case where the content of the oxides and sulfates considered to be essential in claim 2 is 0 wt%, that is, where those compounds are not contained at all.

VIII.

Claim 2 describes plural metal oxides and sulfates.

On the other hand, the specification describes only examples of titanium oxides, niobium oxides and tungsten oxides and an example of barium sulfate.

Since it is not known that other oxides of zirconium, molybdenum, chromium, and lead sulfate show activity equivalent to that of the catalysts described in examples for decomposition of dioxins in exhaust gases, it cannot be considered that the specification is sufficiently descriptive to support the subject matter of claim 2.

THIS PAGE BLANK (C-111)

VII. Certain defects in the international application

The following defects in the form or contents of the international application have been noted:

THIS PAGE BLANK (USP 10)

VIII. Certain observations on the international application

The following observations on the clarity of the claims, description, and drawings or on the question whether the claims are fully supported by the description, are made:

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2001年4月5日 (05.04.2001)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 01/23086 A1

(51) 国際特許分類: B01J 27/053, B01D 53/86

(21) 国際出願番号: PCT/JP00/06635

(22) 国際出願日: 2000年9月27日 (27.09.2000)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願平11/276217 1999年9月29日 (29.09.1999) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三井化学株式会社 (MITSUI CHEMICALS, INCORPORATED) [JP/JP]; 〒100-6070 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号 Tokyo (JP). 宇部興産株式会社 (UBE INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒755-8633 山口県宇部市西本町一丁目12番32号 Yamaguchi (JP).

(TAKASU, Isao) [JP/JP]; 〒070-8006 北海道旭川市神楽六条11-1-13-102 Hokkaido (JP). 藤田堅嗣 (FUJITA, Kenji) [JP/JP]; 〒105-8449 東京都港区芝浦一丁目2番1号 宇部興産株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 金田暢之, 外 (KANEDA, Nobuyuki et al.); 〒107-0052 東京都港区赤坂1丁目9番20号 第16興和ビル8階 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): CN, KR, SG, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 高須 勲

(54) Title: CATALYST FOR DECOMPOSING ORGANIC HAZARDOUS MATERIAL AND METHOD FOR DECOMPOSING ORGANIC HALIDES USING THE SAME

(54) 発明の名称: 有機性有害物質分解触媒及びそれを用いた有機ハロゲン化合物の分解方法

(57) Abstract: A catalyst for decomposing an organic halide, characterized as comprising a water-insoluble vanadyl sulfate or as being a composite catalyst comprising the vanadyl sulfate and a specific oxide and a specific sulfate. The catalyst not only is excellent in the activity for the decomposition of an organic halide, in durability and in resistance to SO₂, but also substantially free from causing oxidation of SO₂ to SO₃, and further is resistant to HCl, and thus can be used for carrying out the decomposition treatment of an organic halide with good efficiency and good durability, especially when dust is present together with the organic halide, a gas to be treated contains SO_x or HCl, or SO_x or HCl generates within the area to be treated.

(57) 要約:

水不溶性の硫酸バナジル触媒、あるいは水不溶性の硫酸バナジルに特定の酸化物及び特定の硫酸塩を複合させた複合触媒は、有機ハロゲン化合物の分解における活性、耐久性及び耐SO₂性に優れているだけでなく、SO₂のSO₃への酸化を実質的に生じさせず、しかもHClに対しても耐久性があるので、この触媒を用いて有機ハロゲン化合物の分解処理を効率良く、かつ耐久性良く行なうことができる。特に、ダストが共存する場合や、処理対象のガスがSO_x、HClを含む、あるいは分解処理領域内にこれらが発生する場合における有機ハロゲン化合物の効率良い分解が可能となる。

WO 01/23086 A1

THIS PAGE BLANK (USP 10)

明 細 書

有機性有害物質分解触媒及びそれを用いた有機ハロゲン化合物の分解方法

技 術 分 野

本発明は、有機ハロゲン化合物等の有機性有害物質を分解する触媒に関する。更に詳しくは、本発明は、都市ごみや産業廃棄物などの燃焼あるいはプラスチックの処理に伴って発生する、排ガス中のダイオキシン等の有害な有機ハロゲン化合物等を分解して無害化することのできる触媒に関する。

背 景 技 術

近年、都市ごみや産業廃棄物を焼却する焼却施設またはそれらのガス化溶融施設から排出されるガス中には、ダイオキシン類やその前駆体と考えられる芳香族塩素化合物のような有機ハロゲン化合物などの有機性有害物質が含有されていることが明らかになった。また、廃家電プラスチックの加熱処理の際に、排気ガス中に臭素系ダイオキシン類などの有機性有害物質が含有されていることが指摘されている。有機ハロゲン化合物は、化合物によってその毒性は異なるものの、一般に毒性が強く、特にダイオキシン類が人体や動植物に対して催奇性やホルモンの作用を攪乱するなど著しい悪影響を与える猛毒とされている。

そこで、環境汚染が社会問題となっており、燃焼排ガス中の有機ハロゲン化合物の含有量を減少させることが急務となっている。現在、このダイオキシン等の有機ハロゲン化合物の除去方法としては、例えば活性炭吸着法、熱分解法、或は触媒による接触分解法など等の種々の方法が提案されている。これらの中でも、接触分解法は300℃以下の低温条件下で有害物質を分解することができるため、ダイオキシン類の再合成を回避することができる上、吸着法などで必要とされるような二次処理が不要であり、従ってランニングコストが低廉である等、優れた特徴を有している。

上記の接触分解法に使用される触媒としては、特公平06-38863号公報

に記載されている五酸化バナジウムあるいは二酸化チタン等の種々の金属酸化物、炭酸塩、ケイ酸塩が知られている。しかし、高い分解温度、数分～数時間の長い滞留時間を必要とするため実用的でない。また、特開昭07-144117号公報及び特開平08-117557号公報には五酸化バナジウム-二酸化チタン触媒が開示されている。しかしながら、五酸化バナジウムを含んだ触媒を用いると、 SO_2 が処理対象ガスに含まれていたり、分解工程中に発生した場合には、 SO_2 の酸化活性が大きくなる。その結果、 NO_x とともに SO_x を含有する排ガスの浄化にこれを適用した場合には、 SO_3 が多量に生成するという問題がある。

また、このような分解系においては、使用時間に経過とともに触媒活性の低下が起きるという問題がある。この触媒活性の低下の原因としては、以下の原因を挙げることができる。

- 1) アンモニアを還元性物質として使用して触媒の存在に処理対象物質を還元する方法の場合、上記のようにして生成した SO_3 が添加したアンモニアと反応して触媒表面に酸性硫酸アンモニウムのような硫黄アンモニウム塩が蓄積して触媒の活性が低下する。
- 2) SO_2 の酸化活性が高くなることから、これにより五酸化バナジウムが還元されて、水溶性の硫酸バナジル (α 結晶型の VO SO_4 : $\alpha\text{-VO SO}_4$) に変換され、使用時間の経過とともに触媒活性が低下するという問題もある。
- 3) HCl 、 Cl_2 などの塩素化合物 (塩素ガスを含む) が処理対象としてのガスに含まれる場合や分解工程中に発生する場合には、触媒の活性成分がこれらの塩素化合物による変質が生じ、触媒活性が低下する。

これらの問題を解決するために、特開平08-318135号公報には五酸化バナジウム-二酸化チタン系触媒に二酸化スズを含有させた触媒や、特開平08-117557号公報に三酸化モリブデンを含有させた触媒が提案されている。また、特開平06-386号公報、米国特許5227356号公報、ドイツ特許4419974号公報には五酸化バナジウム-二酸化チタンに硫酸バリウム等のアルカリ金属硫酸塩を添加した触媒が開示されている。また、特許第2633316号明細書には、燃焼排ガス中に含まれる窒素酸化物、硫黄酸化物、重金属物

などの不純物に対して耐性のある五酸化バナジウム－二酸化チタン－三酸化タングステン触媒が開示されている。更に、特開平09-192455号公報には、五酸化バナジウム－二酸化チタンに更に他の成分を添加した触媒が開示されている。

しかしながら、五酸化バナジウムを主活性成分として含む触媒では、HClやSO_xに対する耐性に関する性能が必ずしも十分でない場合があり、より高い活性及び耐久性を有し、安価に提供できる分解用の触媒が要望されていた。

発 明 の 開 示

本発明の目的は、上記のようなダイオキシンなどの有機塩素化合物を含むガスの浄化処理において、より高い活性及び耐久性が得られる触媒を安価に提供することを目的とする。本発明の他の目的は、この触媒を用いた有機ハロゲン化合物の効率良い分解方法を提供することにある。

本発明にかかる有機化合物分解用触媒の一態様は、水に不溶性の硫酸バナジルを含有することを特徴とする。また、本発明にかかる有機化合物分解用触媒の他の一態様は、チタン、ジルコニウム、ニオブ、モリブデン、タングステン及びクロムからなる群から選択された元素を含む酸化物の少なくとも1種と：アルカリ土類金属及び鉛からなる群から選択された元素を含む硫酸塩の少なくとも1種と：水に不溶性の硫酸バナジルを含むことを特徴とする。

本発明にかかる有機ハロゲン化合物の分解方法は、上記の触媒に有機ハロゲン化合物を接触させる工程を有することを特徴とする。

本発明によれば、安価に製造可能であり、かつHClやSO_xに対する耐性を有し、しかもより高い分解活性が得られる有機ハロゲン化合物を含むガスの浄化処理に好適な触媒及びそれを用いた有機ハロゲン化合物の分解方法を提供することができる。

発明を実施するための最良の形態

本発明にかかる触媒は、少なくとも水に不溶性の硫酸バナジルを含むものであ

る。

この水に不溶性の硫酸バナジル (β 型結晶の硫酸バナジル: $\beta\text{-VOSO}_4$) とは、それ自体青味がかった緑色をした結晶として得ることができるものである。赤外線スペクトルによると、 940 cm^{-1} 及び 510 cm^{-1} に水溶性硫酸バナジル (α 型結晶の硫酸バナジル: $\alpha\text{-VOSO}_4$) には見られない特徴的なピークが認められる。本発明においては、少なくとも $\beta\text{-VOSO}_4$ を含む固体状の硫酸バナジルを用いるものであり、この固体を水と接触させたときの水への溶出率は 10% 以下、好ましくは 5% 以下であることが望ましい。

この水に不溶性の硫酸バナジルは、例えば以下の方法によって得ることができる。

- 1) 水の存在下で 5 価のバナジウム化合物に、還元性物質を加え、バナジウムの原子価を 5 価より小さくしてからこれに硫酸のアンモニウム塩を添加して得た水溶液から沈澱を生じさせ、この沈澱を乾燥させてから焼成する方法。あるいは、原子価が 5 よりも小さいバナジウム化合物に硫酸のアンモニウム塩を添加して得た水溶液から沈澱を生じさせ、この沈澱を乾燥させてから焼成する方法。
- 2) シュウ酸バナジルに硫酸のアンモニウム塩を添加して焼成する方法。
- 3) 硫酸バナジルを直接焼成する方法。

なお、シリカ、アルミナ、活性炭等の担体を用いる場合は、担体に、硫酸バナジル形成用の水溶液を含浸させてから、焼成することで、担体に担持された状態の水不溶性の硫酸バナジルを得ることができる。この水溶液としては、例えば、上記 1) ~ 3) の方法で得られる焼成前の水溶液、すなわち、上記の 5 価のバナジウム化合物、還元性物質及び硫酸のアンモニウム塩を用いて調製した水溶液、原子価が 5 よりも小さいバナジウム化合物及び硫酸のアンモニウム塩を用いて調製した水溶液、シュウ酸バナジル及び硫酸のアンモニウム塩を用いて調製した水溶液及び硫酸バナジル水溶液等が挙げられる。

上記の 1) の方法で用いられる 5 価のバナジウム化合物としては、メタバナジン酸アンモニウム、メタバナジン酸、五酸化バナジウム等から選択した少なくとも 1 種を用いることができる。また、原子価が 5 よりも小さいバナジウム化合物

としては、例えば、二酸化バナジウム及び三酸化バナジウムの少なくとも1種を用いることができる。これらの中では、メタバナジン酸アンモニウムを出発原料とすることが、触媒効果の再現性の点から最も好ましい。

上記1)の方法で用いられる還元性物質としては、例えば、シュウ酸、クエン酸及び酒石酸などの有機カルボン酸の少なくとも1種が好適に利用できる。

水不溶性の硫酸バナジルは少なくとも β 型結晶(β - VOSO_4)を含むもので、その特徴は、水に対して実質的に溶解せず、かつV元素が4価の状態では有機化合物の分解活性を有していることである。この点において、V元素が5価の状態では活性を有していた従来の五酸化バナジウム系触媒とは根本的に活性成分の形態が異なっている。また、水に不溶性であるため、 HCl に対する耐性を有し、また、硫酸塩であるために SO_x に対する耐性もある。

上記1)及び2)の方法に用いられる硫酸のアンモニウム塩としては、酸性硫酸アンモニウム、亜硫酸アンモニウム、硫酸アンモニウム及び過硫酸アンモニウムを挙げることができる。これらの中でも、硫酸アンモニウムが安価であり、また、目的とした触媒をより容易に調製できるという点から好ましい。

この水不溶性の硫酸バナジルを単独で触媒として、有機化合物、中でも有機ハロゲン化合物の分解に用いることができる。

更に、この水不溶性の硫酸バナジルに、酸化物及び硫酸塩を組合せて複合触媒を得ることができる。

この複合触媒は、以下のような方法によって得ることができる。

- A) 水不溶性の硫酸バナジル、酸化物及び硫酸塩を混合する方法。
- B) 酸化物と硫酸塩の固体状態の混合物に、水不溶性の硫酸バナジルを調製するための水溶液を含浸させてから、乾燥後、焼成する方法。
- C) 水不溶性の硫酸バナジルを調製するための水溶液中に酸化物及び硫酸塩を添加し、得られたスラリーを乾燥させてから、焼成する方法。

B) 及びC)の方法で用いられる水不溶性の硫酸バナジルを調製するための水溶液としては、先に記載した1)～3)の方法で得られる焼成前の水溶液、すなわち、上記の5価のバナジウム化合物、還元性物質及び硫酸のアンモニウム塩を

用いて調製した水溶液、原子価が5より小さいバナジウム化合物及び硫酸のアンモニウム塩を用いて調製した水溶液、シュウ酸バナジル及び硫酸のアンモニウム塩を用いて調製した水溶液及び硫酸バナジル水溶液等が挙げられる。

水不溶性の硫酸バナジルに組み合わせて用いる酸化物としては、例えば、チタン、ジルコニウム、ニオブ、モリブデン、タングステン及びクロムからなる群から選択した元素を含む酸化物の1種以上を用いることができる。これらの中では、五酸化ニオブ及び二酸化チタンが有用であり、二酸化チタンが最も好ましい。

二酸化チタンの製造方法としては、硫酸塩法や塩化物法などの常法を挙げることができる。更に、これらの製造法における製造工程中で得られるメタチタン酸等の中間体を焼成することによって二酸化チタンを得ることができる。二酸化チタンの結晶の形態としては、アナターゼ型、ルチル型のいずれでも良いが、アナターゼ型の方が好ましい。

また、その他の酸化物は、例えば硝酸塩法、硫酸塩法、塩化物法などの常法を用いて製造することができる。このような酸化物を組合せることで、 HCl や SO_x に対する耐性の更なる向上や、活性成分としての硫酸バナジルの触媒中での高分散化による活性の更なる向上を図ることができると考えられる。

上記の水不溶性の硫酸バナジルに組み合わせて用いる硫酸塩としては、例えば、アルカリ土類金属の硫酸塩及び硫酸鉛から選択した硫酸塩の1種以上を用いることができる。アルカリ土類金属としては、カルシウム、バリウム、ストロンチウムあるいはマグネシウムを用いることができ、これらの中ではバリウムが最も好ましい。硫酸バリウムとしては、その製造方法は限定されないが、例えば沈降法により製造されたもの、または重晶石を機械的に粉碎したバライト粉等を使用することができる。その他の硫酸塩もいずれの製造方法で得られてたものでもよい。この硫酸塩を組合せることで、触媒の成型強度の向上、 SO_x に対する耐性の更なる向上が図れるものと考えられる。

上記の3成分間の配合割合としては、水不溶性硫酸バナジルは0.5～100重量%、好ましくは1～30重量%、特に好ましくは5～20重量%の範囲で、酸化物は0～70重量%、好ましくは20～50重量%の範囲で、硫酸塩は0～

70重量%、好ましくは20～50重量%の範囲から選択することができる。

水不溶性の硫酸バナジルの形成のための焼成工程における温度は、不溶性の硫酸バナジルが形成可能な温度であればよい。低温での焼成では、水に不溶性の硫酸バナジルへの変換効率が低下し、高温での焼成では生成した水に不溶性の硫酸バナジルの分解が生じる傾向にあるので、より効率的な水不溶性の硫酸バナジルの生成を行なう上では、250～500℃、好ましくは300～450℃の範囲から焼成温度を選択する。

上述のとおり、本発明にかかる触媒としては水不溶性の硫酸バナジルを単独で、必要に応じて公知の担体に担持させた状態で用いることができ、更に、水不溶性の硫酸バナジルに上記の特定の酸化物及び硫酸塩を組合せて複合触媒とし、必要に応じて公知の担体に担持させた状態で用いることができる。このような複合触媒とすることで、更に触媒活性や耐久性、成型性などにおいて優れた特性を得ることができる。

本発明にかかる触媒は所望の形状として分解反応に用いることができる。例えば、ペレット状、球状、顆粒状、板状、ハニカム状、三次元網目状などの形状として利用することができる。ペレット状の場合における大きさは、例えば、直径が1～50mm、長さ5～60mmとすることができる。球状の場合の直径は、例えば1～50mmの範囲とすることができる。顆粒状の場合の大きさとしては、1～40メッシュとすることができる。板状、ハニカム状、三次元網目状の場合は、そのセル数が1平方インチ当り5～400個となる大きさに成型することでより好ましい結果を得ることができる。

このような形状は、例えば焼成前の触媒の前駆体や焼成後の触媒粉体を常法により成型して得ることができる。酸化物及び硫酸塩を成型用の担体として利用し、この担体に水不溶性バナジルを担持させる場合には、担体自体を所望の形状としておくことで、所望の形状の複合触媒を得ることができる。

形状によって触媒の機械的強度を補強する必要がある場合は、例えば板状やハニカム状の場合には、ウイスキー、ファイバー、粘土、バインダー等の触媒の成型において利用されている添加物を所望に応じて添加することができる。また、

球状、板状、ハニカム状などの所望の形状の担体に対して触媒をコーティングする、あるいはこのような担体上で焼成により形成する場合は、担体を所望の形状としておくことで、所望の形状の触媒を得ることができる。

なお、ペレット状、球状、顆粒状で使用する場合は粒径は小さい方が、また、板状、ハニカム状、三次元網目状で使用する場合はセル数が大きい方が、触媒の総表面積は大きくなるので好ましいが、接触させるガスの圧力損失が大きくなることやダストによる詰まりが生じ易くなる場合があることを考慮すると、上述した大きさの範囲のものが好ましい。

以上のようにして得られた触媒に、分解対象物としての有機ハロゲン化合物を含む気体を接触させることでこれを効率良く分解することができる。この有機ハロゲン化合物を含む気体としては、ごみ焼却時や廃棄物等の燃焼時の排ガスを挙げることができる。

分解対象物としての有機ハロゲン化合物としては、例えば、有機塩素炭化水素化合物及び有機臭素炭化水素化合物を挙げることができる。有機塩素化合物としては、例えば塩素系ダイオキシン類：ポリ塩化ビフェニル類：クロルベンゼン、ジクロルベンゼン、クロルトルエン、クロルフェノール、クロルメタン等のクロルアルカン類：クロルエチレン等のクロルアルケン類等を挙げることができる。有機臭素化合物としては、例えば、臭素系ダイオキシン類：ポリ臭素化ビフェニル類：ブロムベンゼン、ジブロムベンゼン、ブロムトルエン、ブロムフェノール、ポリ臭化ビフェニルエーテル、ブロムメタン等のブロムアルカン類：ブロムエチレン等のブロムアルケン類などを挙げることができる。これらの少なくとも1種が含まれる気体に対して本発明の触媒は有効に利用できる。

触媒と分解対象物との接触時の温度は、140～300℃の範囲が好ましい。反応温度が140℃より低い場合、有機ハロゲン化合物の触媒への吸着が強くなり分解効率が低下する場合がある。また、300℃よりも高い場合、ダイオキシン類の分解では分解物からのダイオキシン類の再結合が起きる場合がある。

空間速度は、活性及び分解処理コストを考慮すれば、1000～20000 h⁻¹の範囲から選択すると好ましい結果が得られる。さらには、2000～700

0 h^{-1} の範囲が特に好ましい。

なお、気体中の酸素濃度は、1～99%の範囲で分解処理を行なうことができ、好ましくは5～30%の範囲内で行なう方がよい。

本発明にかかる触媒は、 SO_x に対する優れた耐性を有しているので、処理対象としての気体中に SO_x （例えば $x=1, 5\sim3, 0$ ）自体、あるいは加熱分解処理中に SO_x を生じる成分が含まれている場合に特に好適である。

本発明にかかる触媒を用いた分解処理装置としては、触媒を保持する分解領域と、分解領域に処理すべき気体を導入するための手段と、導入された気体を触媒と接触させるための手段と、触媒の作用で生じた分解物を含む気体を分解領域から排出するための手段を有する構造のものが利用できる。分解処理後の排出気体には、更に所望に応じて各種処理を行なってもよい。

本発明にかかる触媒は優れた活性及び耐久性を有するので、分解処理装置の長時間連続運転が可能であり、分解処理効率を大幅に向上させることができる。

実施例

以下、実施例、比較例によって本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれによって限定されるものではない。

実施例1～21及び比較例1～22

触媒製造例

（触媒A）

水にメタバナジン酸アンモニウム（50g）を加え、80℃に加温して溶解し、攪拌下にシュウ酸（125g）を加えてバナジウムを還元した。次いで、このバナジウムを含む溶液に硫酸アンモニウム（57g）を加え、更にアナターゼ型二酸化チタン（510g）及び硫酸バリウム（260g）を順次加えた。得られたスラリー状溶液をスプレードライで乾燥させて粉末を得た。得られた粉末に少量の水を加えて混練し、押出し機で3mmΦ、長さ3mmのペレット状に押し出して成型した。得られたペレットを再度乾燥させた後、430℃で焼成し、水に不溶性の硫酸バナジル（ $\beta\text{-VOSO}_4$ ）9重量%、二酸化チタン59重量%、硫酸バリウム32重量%含む触媒Aを得た。

(触媒B)

ペレットの大きさを1.6mmΦ、長さ3mmとする以外は触媒Aと同様にして触媒Bを得た。

(触媒C)

触媒Aを粉碎し、10～20メッシュの大きさの顆粒状触媒Cを得た。

(触媒D)

触媒Aを粉碎し、得られた粉碎物を用いて1平方インチ当りのセル数が35個のハニカム状触媒を常法により作成し、幅12mm、長さ18cmに切り出し触媒Dを得た。

(触媒E)

アナターゼ型二酸化チタンの代わりに五酸化ニオブを用いる以外は触媒Aと同様にして触媒Dを得た。触媒Dは、水に不溶性の硫酸バナジル ($\beta\text{-VOSO}_4$) 9重量%、五酸化ニオブ59重量%、硫酸バリウム32重量%を含むものであった。

(触媒F)

アナターゼ型二酸化チタン及び硫酸バリウムを用いない以外は触媒Aと同様にして、水に不溶性の硫酸バナジル ($\beta\text{-VOSO}_4$) からなる触媒Fを得た。

(触媒G)

水にメタバナジン酸アンモニウム (100g) を加え、80℃に加温して溶解し、攪拌下にパラタングステン酸アンモニウム (103g) を加えて溶解した。この溶液にアナターゼ型二酸化チタン (700g) を加えてスラリー状溶液を調製した。得られたスラリー状溶液をスプレードライで乾燥させて粉末を得た。得られた粉末に少量の水を加えて混練し、押出し機で3mmΦ、長さ3mmのペレット状に押し出して成型した。得られたペレットを再度乾燥させた後、500℃で焼成し、五酸化バナジウム9重量%、三酸化タングステン10重量%、二酸化チタン81重量%含む触媒Gを得た。

(触媒H)

触媒Gを10～20メッシュの大きさに粉碎し、顆粒状触媒Hを得た。

(触媒 I)

触媒 G を粉碎し、粉碎物を用いて 1 平方インチ当りのセル数が 35 個のハニカム状触媒を常法により作成し、幅 12 mm、長さ 18 cm に切り出して触媒 I を得た。

(触媒 J)

水にメタバナジン酸アンモニウム (100 g) を加え、80℃ に加温して溶解し、この溶液にアナターゼ型二酸化チタン (510 g) 及び硫酸バリウム (276 g) を加えてスラリー状溶液を調製した。得られたスラリー状溶液をスプレードライで乾燥させて粉末を得た。得られた粉末に少量の水を加えて混練し、押出し機で 3 mm Φ 、長さ 3 mm のペレット状に押し出して成型した。得られたペレットを再度乾燥させた後、500℃ で焼成し、水に不溶性の五酸化バナジウム 9 重量%、二酸化チタン 59 重量%、硫酸バリウム 32 重量% 含む触媒 J を得た。

(触媒 K)

触媒 J を 10 ~ 20 メッシュの大きさに粉碎し、顆粒状触媒 K を得た。

(触媒 L)

二酸化チタンの触媒作用の有無を確認するため、二酸化チタンのみで触媒を調製した。具体的には、アナターゼ型二酸化チタン (500 g) を水に加えて得たスラリー状溶液をスプレードライで乾燥させて粉末を得た。得られた粉末に少量の水を加えて混練し、押出し機で 3 mm Φ 、長さ 3 mm のペレット状に押し出して成型した。得られたペレットを再度乾燥させた後、430℃ で焼成し、アナターゼ型二酸化チタン触媒 L を得た。

試験例

上記の各触媒を用いて、以下の各試験を行なった。

1) MCB の分解活性試験 1

触媒 A、E、F、H 及び J をそれぞれ個々に用いて MCB に分解試験を行なった。触媒を 30 mm Φ の筒状ガラス製反応容器に 10 ml の容積を占めるように詰め、MCB 16 ppm を含む酸素 10 容量%、窒素 90 容量% の組成のガスを反応容器中に連続的に流し、空間速度 6000 hr⁻¹、反応温度 140 ~ 180℃

で5時間分解反応を行なった。5時間経過時のデータを表1に示す。分解率(%)は、ガスクロマトグラフを用いて分析し、 $\left[(\text{入口MCB濃度} - \text{出口MCB濃度}) / (\text{入口MCB濃度}) \right] \times 100$ の計算式により求めた。

触媒A、E、Fは触媒G、J、Lと比較して高いMCB分解率を示した。

表 1

	触媒	反応温度 (°C)	MCB分解率 (%)
実施例 1	A	180	99.9
実施例 2	A	160	99.5
実施例 3	A	140	99.0
実施例 4	E	180	98.4
実施例 5	E	160	98.1
実施例 6	E	140	97.5
実施例 7	F	180	95.8
実施例 8	F	160	95.4
実施例 9	F	140	94.0
比較例 1	G	180	86.7
比較例 2	G	160	82.5
比較例 3	G	140	78.1
比較例 4	J	180	85.2
比較例 5	J	160	80.9
比較例 6	J	140	76.5
比較例 7	L	200	0.1
比較例 8	L	180	0.0

2) MCBの分解活性試験2

触媒DまたはIを13mm角のSUS製反応器に12mm角、長さ18cmのハニカム触媒を詰め、MCB16ppmを含む酸素10容量%、窒素90容量%の組成のガスを連続的に流し、空間速度7000hr⁻¹、反応温度200℃で5時間分解反応を行なった。5時間経過時のデータを表2に示す。分解率(%)はMCB分解活性試験1と同様にして求めた。

表 2

	触媒	反応温度 (°C)	MCB分解率 (%)
実施例 10	D	200	90.9
比較例 9	I	200	80.8

3) DXNsの分解活性試験

触媒A、BまたはGをそれぞれ個々に使い、DXNsの分解活性を試験した。触媒を29mm角の断面の筒状SUS製反応容器に60mlの容積を占めるように詰め、ダイオキシン類(2378-T4CDD、123678-H6CDD、

08CDD)を表3の入口濃度となるように含む、酸素10容量%、窒素80容量%、水蒸気10容量%の組成のガスを連続的に流し、空間速度10,000 h r^{-1} 、反応温度140~180℃で300時間分解反応を行なった。200~300時間反応時のデータを表3に示す。分解率(%)は、 $[(\text{入口DXNs濃度} - \text{出口DXNs濃度}) / (\text{入口DXNs濃度})] \times 100$ の計算式により求めた。

表3

	触媒	反応温度 (℃)	入口 DXNs 濃度 (ngTEQ/Nm ³ ·h)	出口 DXNs 濃度 (ngTEQ/Nm ³ ·h)	ダイオキシン 類 分解率 (%)
実施例 11	A	160	12.0	0.177	98.5
実施例 12	A	140	12.0	0.202	98.3
実施例 13	B	140	12.0	0.032	99.7
比較例 10	G	180	9.8	0.739	92.8
比較例 11	G	160	9.8	0.911	90.7
比較例 12	G	140	9.8	1.20	87.8

4) 耐HCl性試験

MCB分解時に生成するHClの量の違いによる影響を確認するために、触媒C、HまたはKを12mmΦの筒状ガラス製反応容器に5mlの容積になるように詰め、MCB100ppmまたは16ppmを含む、酸素10容量%、窒素90容量%の組成のガスを連続的に流し、空間速度3000 h r^{-1} 、反応温度180℃で分解させ、経時劣化の傾向を確認した。分解効率はMCB分解活性試験1と同様にして求めた。得られた結果を表4に示す。

表4 (MCB分解率)

経過時間 (hr)	入口MCB濃度 100 ppm			入口MCB濃度 16 ppm		
	実施例 14	比較例 13	比較例 14	実施例 14	比較例 15	比較例 16
	触媒C	触媒H	触媒K	触媒C	触媒H	触媒K
1	99.3 (99.3)	16.0 (16.0)	34.5 (34.5)	99.7 (16.0)	85.2 (13.6)	86.5 (13.8)
25	94.3 (94.3)	49.0 (49.0)	51.1 (51.1)	99.9 (16.0)	84.2 (13.5)	85.9 (13.7)
50	92.0 (92.0)	52.9 (52.9)	53.2 (53.2)	99.8 (16.0)	83.8 (13.5)	85.2 (13.6)
76	91.1 (91.1)	52.3 (52.3)	53.5 (53.5)	99.8 (16.0)	83.6 (13.4)	84.8 (13.6)
100	91.4 (91.4)	46.9 (46.9)	52.9 (52.9)	99.4 (15.9)	83.1 (13.3)	84.6 (13.5)
125	90.8 (90.8)	50.2 (50.2)	53.7 (53.7)	—	—	—
150	91.0 (91.0)	52.3 (52.3)	53.9 (53.9)	—	—	—
175	90.6 (90.6)	50.9 (50.9)	53.5 (53.5)	—	—	—

括弧内はMCB分解によるHCl生成量 (ppm) を示す。

5) SO₂酸化活性試験

触媒A、GまたはJを30mmΦの筒状ガラス製反応器に10mlの容積を占めるように詰め、二酸化硫黄0.1容量%を含む、酸素10容量%、窒素79.9容量%、水蒸気10容量%の組成のガスを連続的に流し、空間速度5000 hr⁻¹、反応温度140～180℃で5時間反応させた。5時間反応経過時のデータを表5に示す。二酸化硫黄の酸化率(%)は、 $[(\text{入口SO}_2\text{濃度} - \text{出口SO}_2\text{濃度}) / (\text{入口SO}_2\text{濃度})] \times 100$ の計算式により求めた。

表5

	触媒	反応温度 (°C)	SO ₂ 酸化率 (%)
実施例16	A	180	0.4
実施例17	A	160	0.0
実施例18	A	140	0.0
比較例17	G	180	2.5
比較例18	G	160	1.6
比較例19	G	140	1.2
比較例20	J	180	3.3
比較例21	J	160	2.4
比較例22	J	140	1.8

6) ブロムベンゼンの分解活性試験

触媒AまたはGを30mmφの筒状ガラス製反応器に10mlの容積を占めるように詰め、ブロムベンゼン(MBB)16ppmを含む酸素10容量%、窒素90容量%の組成のガスを連続的に流し、空間速度6000hr⁻¹、反応温度140～160℃で5時間経過時のデータを表6に示す。MBBの分解率(%)は、 $[(\text{入口MBB濃度} - \text{出口MBB濃度}) / (\text{入口MBB濃度})] \times 100$ の計算式により求めた。

表6

	触媒	反応温度 (°C)	MBB分解率 (%)
実施例19	A	180	98.8
実施例20	A	160	98.5
実施例21	A	140	98.1
比較例23	G	180	85.5
比較例24	G	160	80.8
比較例25	G	140	77.2

産業上の利用可能性

本発明によれば、上記のようなダイオキシンなどの有機塩素化合物を含むガスの浄化処理において、より高い活性及び耐久性が得られる触媒を安価に提供することができる。更に、本発明によれば、この触媒を用いた有機ハロゲン化合物の効率良い分解方法を提供することができる。

特に本発明にかかる触媒は、有機ハロゲン化合物の分解において、活性、耐久性及び耐 SO_2 性に優れているだけでなく、 SO_2 の SO_3 への酸化を実質的に生じさせず、しかも HCl に対しても耐久性があるので、ダストが共存する場合や、処理対象のガスが SO_x 、 HCl を含む、あるいは分解処理領域内にこれらが発生する場合における有機ハロゲン化合物の効率良い分解に有効に利用できる。

請 求 の 範 囲

1. 水に不溶性の硫酸バナジルを含有することを特徴とする有機ハロゲン化合物分解用の触媒。

2. チタン、ジルコニウム、ニオブ、モリブデン、タングステン及びクロムからなる群から選択された元素を含む酸化物の少なくとも1種と、アルカリ土類金属及び鉛からなる群から選択された元素を含む硫酸塩の少なくとも1種と、を更に含む請求項1に記載の触媒。

3. 前記酸化物を0～70重量%、前記硫酸塩を0～70重量%、前記水に不溶性の硫酸バナジルを0.5～100重量%含む請求項2に記載の触媒。

4. 前記酸化物が二酸化チタンである請求項2または3に記載の触媒。

5. 前記硫酸塩が硫酸バリウムである請求項2～4のいずれかに記載の触媒。

6. 前記有機ハロゲン化合物が、塩素系ダイオキシン類、ポリ塩化ビフェニル類、クロルアルカン類、クロルアルケン類、臭素系ダイオキシン類、ポリ臭素化ビフェニル類、ブromアルカン類及びブromアルケン類の少なくとも1種である請求項1～5のいずれかに記載の触媒。

7. 前記有機ハロゲン化合物が、塩素系ダイオキシン類、ポリ塩化ビフェニル類、クロルベンゼン、ジクロルベンゼン、クロルトルエン、クロルフェノール、クロルメタン、クロルエチレン、臭素系ダイオキシン類、ポリ臭素化ビフェニル類、ブromベンゼン、ジブromベンゼン、ブromトルエン、ブromフェノール、ポリ臭化ビフェニルエーテル、ブromメタン及びブromエチレンの少なくとも1種である請求項6に記載の触媒。

8. 気体中に含まれる有機ハロゲン化合物を分解する方法であって、有機ハロゲン化合物を含む気体を、請求項1～5のいずれかに記載の触媒に接触させて分解する工程を有することを特徴とする有機ハロゲン化合物の分解方法。

9. 前記有機ハロゲン化合物と前記触媒との接触が、140～300℃の温度で行なわれる請求項8に記載の分解方法。

10. 前記有機ハロゲン化合物が、塩素系ダイオキシン類、ポリ塩化ビフェニル類、クロルアルカン類、クロルアルケン類、臭素系ダイオキシン類、ポリ臭素

化ビフェニル類、ブロムアルカン類及びブロムアルケン類の少なくとも1種である請求項8～9のいずれかに記載の分解方法。

11. 前記有機ハロゲン化合物が、塩素系ダイオキシン類、ポリ塩化ビフェニル類、クロルベンゼン、ジクロルベンゼン、クロルトルエン、クロルフェノール、クロルメタン、クロルエチレン、臭素系ダイオキシン類、ポリ臭素化ビフェニル類、ブロムベンゼン、ジブロムベンゼン、ブロムトルエン、ブロムフェノール、ポリ臭化ビフェニルエーテル、ブロムメタン及びブロムエチレンの少なくとも1種である請求項10に記載の分解方法。

THIS PAGE BLANK (USPTO)
THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/06635

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ B01J 27/053, B01D 53/86

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ B01J 21/00-38/74, B01D 53/86, 53/94

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2000
 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2000 Jitsuyo Shinan Keisai Koho 1996-2000

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 55-18245, A (Ube Industries, Ltd.), 08 February, 1980 (08.02.80),	1, 4, 6-11
Y	Claims; description, page 1, right column, lines 14 to 16; page 4, lower right column, the 2 nd line from the bottom to page 5, upper left column, line 5 (Family: none)	2, 3, 5
Y	JP, 59-59249, A (Ube Industries, Ltd.), 05 April, 1984 (05.04.84), Claims; description, page 1, left column, the 4 th -3 rd lines from the bottom; page 3, upper left column, lines 5 to 11 (Family: none)	2, 3, 5

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier document but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
 18 December, 2000 (18.12.00)

Date of mailing of the international search report
 26 December, 2000 (26.12.00)

Name and mailing address of the ISA/
 Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP00/06635

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ B01J 27/053, B01D 53/86

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ B01J 21/00-38/74, B01D 53/86, 53/94

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1926-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2000年
日本国登録実用新案公報	1994-2000年
日本国実用新案掲載公報	1996-2000年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP, 55-18245, A (宇部興産株式会社) 8.2月.1980(08.02.80), 特許請求の範囲, 明細書第1頁右欄第14-16行, 第4頁右下欄下から 第2行目-第5頁左上欄第5行 (ファミリーなし)	1, 4, 6-11
Y		2, 3, 5
Y		2, 3, 5
	JP, 59-59249, A (宇部興産株式会社) 5.4月.1984(05.04.84), 特許請求の範囲, 明細書第1頁左欄下から第4-3行, 第3頁左上欄第5 -11行 (ファミリーなし)	

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

18.12.00

国際調査報告の発送日

26.12.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

関 美 祝



4G

9045

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

THIS PAGE BLANK (USPTO)